

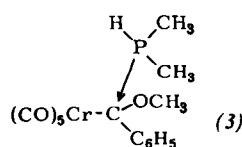
Das Additionsprodukt (3) fällt als schwach gelber, diamagnetischer Komplex aus. Die Ergebnisse der Elementaranalyse und das Massenspektrum beweisen für (3) die Summenformel $\text{CrC}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{P}$. Neben dem Molekül-Ion bei $m/e = 374$ wird im Massenspektrum das für den $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Rest erwartete Fragmentierungsmuster, $[\text{Cr}(\text{CO})_n\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OP}]^+$ mit $n=4,3,\dots$, beobachtet, ferner treten die Massenlinien der Ausgangskomponenten (1) und (2) bei $m/e = 62$ und 312 auf.

Die Struktur von (3) folgt aus dem ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_6]$ -Aceton bei -10°C . Es weist insgesamt vier Signale bei $\tau = 2.68$ (M, 5), 6.57 (S, 3), 7.55 (M, 3) und 8.12 (M, 3)^[6] auf. Die beiden erstgenannten Signale sind einer Phenylgruppe und einer Methoxygruppe zuzuordnen, die beiden restlichen Signale den *P*-Methylgruppen. Ein *P*-H-Signal konnte nicht registriert werden^[7]; das Vorhandensein des *P*-H-Atoms macht sich jedoch in der Aufspaltung der *P*-Methyl-Signale bemerkbar.

Die Tatsache, daß für die beiden *P*-Methylgruppen zwei getrennte Signale auftreten, charakterisiert diese beiden Gruppen als magnetisch nicht-äquivalent. Ihre Signale sind sowohl durch Kopplung mit dem *P*-Atom als auch mit dem *P*-H-Atom aufgespalten. Es sind somit für jede *P*-Methylgruppe vier Linien zu erwarten. Im Spektrum erscheinen nun nicht die erwarteten Doppeldoublets, sondern Doppeltripletts. Die zusätzlichen Linien sind auf einen langsamen H/D-Austausch des *P*-H-Atoms mit dem Lösungsmittel zurückzuführen. Gibt man nämlich zur Probe nur wenig $[\text{D}_4]$ -Methanol, so nehmen die zusätzlichen Linien rasch an Intensität zu. Im Vergleich zu den ursprünglichen Signallinien sind sie durch Kopplung mit dem *P*-D-Atom deutlich verbreitert.

Die Kopplungskonstanten der beiden *P*-Methyl-Signale bei $\tau = 7.55$ und 8.12, $^3J_{\text{HPCH}}$ und $^2J_{\text{PCH}}$ unterscheiden sich in ihren Absolutbeträgen mit 5.0 und 13.7 bzw. 5.5 und 12.2 Hz geringfügig voneinander. Die Werte weisen auf ein vierbindiges Phosphoratom hin^[8]. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden nicht bestimmt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von (3) ist mit einer Bindung von (1) an (2) in Einklang, falls man annimmt, daß das freie



Elektronenpaar am Phosphor mit dem „leeren“ *p*-Orbital am stark positivierten Carben-Kohlenstoff^[9] in Wechselwirkung tritt. Die Nichtäquivalenz der *P*-Methylgruppen wird durch das asymmetrische Kohlenstoffatom verursacht^[10]. Aufschlußreich ist die Lage des OCH_3 -Signals, welches gegenüber dem von (2) (*cis*: $\tau = 5.76$, *trans*: $\tau = 4.93$)^[11] stark nach höheren Feldstärken verschoben ist und so in den Bereich normaler OCH_3 -Signale fällt.

Durch die Addition von (1) an (2) entsteht offenbar aus einem Carben-Komplex ein Phosphorylid-Komplex, nämlich Dimethylphosphan(phenylmethoxy)methylen-pentacarbonyl-chrom(0) (3). Direkt dargestellte Übergangsmetallkomplexe anderer Phosphorylide wurden bereits früher beschrieben^[12], jedoch ist (3) zusätzlich als Modellverbindung für den Primärschritt der Aminolyse von Alkoxy-carben-Komplexen^[13] von Bedeutung.

Arbeitsvorschrift:

Alle Reaktionen müssen unter Schutzgas (N_2) und in N_2 -gesättigten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt werden. In einem 100 ml Rundkolben mit Stickstoff-einlaß, Magnetrührer und Tropftrichter wird bei -60°C 1.0 g (16 mmol) Dimethylphosphan in 10 ml Pentan langsam zu einer Lösung von 0.73 g (2.4 mmol) Phenylmethoxycarbon-pentacarbonyl-chrom(0) getropft. Die Mischung wird rasch von rot nach gelb verfärbt, und ein Niederschlag scheidet sich aus. Man rührt 2 Std. bei -50°C , filtriert bei dieser Temperatur über eine G3-Fritte und wäscht den gelben Rückstand 5 mal mit je 10 ml Pentan (-50°C) aus. Das Produkt wird zuletzt 10 Std. bei -30°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute ca. 0.75 g [84% bez. auf (2)].

Eingegangen am 15. März 1972 [Z 635]

- [1] 47. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. – 46. Mitteilung: E. O. Fischer u. S. Fontana, J. Organometal. Chem., im Druck.
- [2] U. Klabunde u. E. O. Fischer, J. Amer. Chem. Soc., 89, 7141 (1967).
- [3] E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter u. J. Müller, Chem. Ber. 105, 150 (1972).
- [4] G. Kreis, Diplomarbeit, Technische Universität München 1970.
- [5] H. Werner u. H. Rascher, Inorg. Chim. Acta, 2, 181 (1968).
- [6] (Multiplizität, Intensität), M = Multiplett, S = Singulett.
- [7] Im IR-Spektrum (KBr-Preßling) fand sich hingegen die *P*-H-Schwingung bei 2445 cm^{-1} .
- [8] H. Dreeskamp, H. Elser u. C. Schumann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 751 (1966); H. Elser u. H. Dreeskamp, ibid. 73, 619 (1969).
- [9] C. G. Kreiter u. V. Formáček, Angew. Chem. 84, 155 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 141 (1972).
- [10] M. van Gorkom u. G. E. Hall, Quart. Rev. Chem. Soc. 22, 14 (1968).
- [11] E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller u. R. D. Fischer, J. Organometal. Chem. 28, 237 (1971).
- [12] Vgl. z. B. P. A. Arnup u. M. C. Baird, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 65 (1969); C. Krüger, B. L. Barnett u. Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 83, 915 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 841 (1971).
- [13] H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl u. C. G. Kreiter, J. Organometal. Chem. 28, 367 (1971).

MO-Berechnungen zu Einschiebungsreaktionen des Vinyl-Kations^[**]

Von Herbert Kollmar und Harry O. Smith^[*]

Die Chemie des Vinyl-Kations und verwandter Spezies^[1] wird durch Umlagerungen und Additionsreaktionen an Mehrfachbindungen bestimmt^[2, 3]. MO-theoretische Überlegungen lassen jedoch erwarten, daß solche Ionen auch zu Einschiebungsreaktionen befähigt sein sollten, wie man sie von den Carbenen kennt. Wir haben als einfaches Beispiel dieses Reaktionstyps die Addition des Vinyl-Kations an das Wasserstoffmolekül unter Bildung des Äthyl-Kations untersucht.



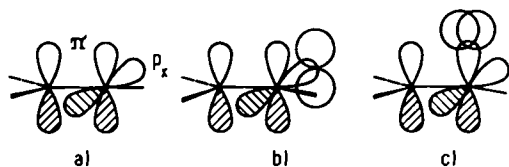
Die Umkehrung der Reaktion (1) wird als Fragmentierung in der Massenspektrometrie beobachtet^[4].

- [*] Dr. H. Kollmar
Battelle-Institut e. V.
6 Frankfurt 90, Postfach 900160
Dr. H. O. Smith
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

- [**] 1. Mitteilung über MO-Berechnungen an elektrophilen Reaktionen.

Wir verwendeten eine modifizierte^[5] CNDO-Methode^[6], die insbesondere zur Berechnung von Reaktionskoordinaten^[7] geeignet ist, da sie die vollständige Minimierung der Energie eines Moleküls bezüglich seiner Geometrie ermöglicht.

Das Vinyl-Kation besitzt ein annähernd leeres p_x -Orbital (Abb. 1a) senkrecht zum π -Bindungsorbital. Das

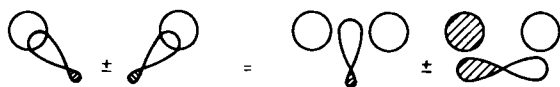


[Z 650.1]

Abb. 1. Addition von H_2 an das Vinyl-Kation.

π -Orbital ist stark polarisiert; das Vinyl-Kation läßt sich daher auch als ein durch CH_2^+ substituiertes Methylen auffassen. Bei der Reaktion (1) sind verschiedene Annäherungsweisen des H_2 -Moleküls denkbar: Es könnte sich z.B. von der Seite dem besetzten π -Orbital des $C_2H_3^+$ -Ions nähern (Abb. 1c). Dabei würden sich jedoch zwei besetzte Bindungsorbitale durchdringen. Diese Form der Annäherung ist daher energetisch sehr ungünstig und scheidet als möglicher Reaktionsweg aus. (Unter der Annahme einer C_s -Symmetrie ist dieser Weg nach den Woodward-Hoffmann-Regeln^[14] „symmetrieverboten“.) Hingegen kann bei Annäherung des H_2 -Moleküls an das leere p_x -Orbital (Abb. 1b) eine Dreizentrenbindung gebildet werden, was energetisch günstiger sein sollte^[8,9].

Nun besitzt aber das entstehende Äthyl-Kation keine Dreizentrenbindung, sondern normale C—H-Bindungen. Wie in Abbildung 2 gezeigt, lassen sich zwei vicinale C—H-Bindungsorbitale als Linearkombination zweier Dreizentrenorbitale darstellen, die – wie die Berechnungen ergeben – bei der Reaktion nacheinander ausgebildet werden.



[Z 650.2]

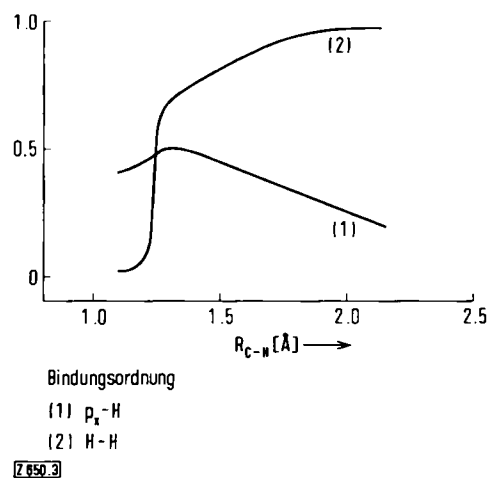
Abb. 2. Darstellung von C—H-Bindungsorbitalen als Linearkombination von Dreizentrenorbitalen.

Im einzelnen geht aus den Berechnungen des Reaktionsweges für die Addition von H_2 an das Vinyl-Kation hervor: Die Reaktion verläuft mit relativ geringer Aktivierungsenergie (9 kcal/mol bei einem C—H-Abstand von 2.3 Å, ΔH_0 der Addition ergibt sich zu 46 kcal/mol (experimenteller Wert 60 kcal/mol^[10]). Interessant ist, daß sich zwei aufeinanderfolgende Reaktionsstufen deutlich unterscheiden lassen:

1. In der ersten Stufe bildet sich eine Dreizentrenbindung zwischen den beiden H-Atomen und dem leeren p_x -Orbital („elektrophile Phase der Reaktion“). Diese Stufe entspricht der elektrophilen Addition von Carbeniumionen an gesättigte C—H- und C—C-Bindungen, wie man sie in superaciden Lösungsmitteln beobachten kann^[9]. (Der Prototyp dieser Reaktion ist die Addition von H_2 an das CH_3^+ -Ion unter Bildung des CH_5^+ -Ions, die nach MO-Berechnungen ohne nennenswerte Aktivierungsenergie ablaufen sollte^[11].)

2. Während der zweiten Stufe, die bei einem C—H-Abstand von etwa 1.3 Å beginnt, kombiniert nun das anti-bindende Orbital von H_2 mit dem besetzten π -Orbital des Vinyl-Kations unter Ausbildung der zweiten Dreizentrenbindung. Der H—H-Abstand weitet sich beträchtlich auf, die geometrische Struktur des Produktes wird nun erreicht. Diese Stufe umfaßt also die für eine Einschiebungsreaktion charakteristische Lösung der σ -Bindung des Substrates; hierbei ist das besetzte π -Orbital des Vinyl-Kations beteiligt („nucleophile Phase der Reaktion“).

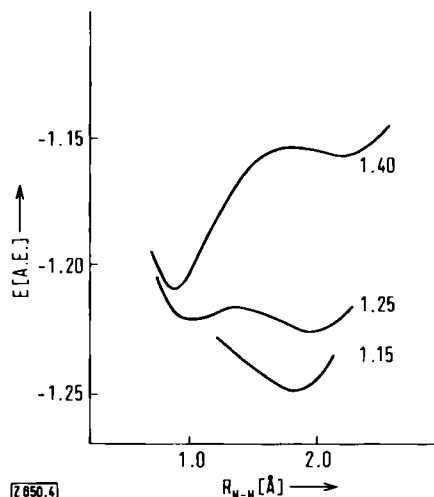
Diese Zweiphasigkeit des Mechanismus läßt sich aus den Daten der elektronischen Struktur entlang des Reaktionsweges ablesen. In Abbildung 3 ist die Bindungsordnung



[Z 650.3]

Abb. 3. Änderung der elektronischen Struktur während der Reaktion (1).

zwischen dem ursprünglich leeren p_x -Orbital des Vinyl-Kations und dem 1s-Orbital eines sich nähernden H-Atoms in Abhängigkeit vom C—H-Abstand aufgetragen. Durch Bildung der Dreizentrenbindung steigt diese Bindungsordnung von 0 für unendlichen Abstand auf etwa 0.5 beim C—H-Abstand 1.3 Å an. Der leichte Abfall für kürzere Abstände ist auf die Umhybridisierung zurückzuführen. Ganz entsprechend fällt die Bindungsordnung zwischen den beiden H-Atomen des sich nähernden H_2 -Moleküls von 1 bei unendlichem C—H-Abstand auf 0.6 bei 1.3 Å ab. Bei weiterer Annäherung sinkt der Wert dieser Bindungsordnung stark bis auf annähernd Null, da nun in der zweiten Phase der Reaktion das anti-bindende Orbital von H_2 einem besetzten Orbital zugemischt wird.



[Z 650.4]

Abb. 4. Energie als Funktion des H—H-Abstandes für festgehaltene C—H-Abstände.

Auch auf die Reaktionskoordinate wirkt sich die Zweiphasigkeit der Additionsreaktion aus. Bis zu einem C—H-Abstand von 1.3 Å bleibt der H—H-Abstand relativ klein (0.90 Å). Dann steigt er bei kürzer werdendem C—H-Abstand rasch auf seinen Endwert von 1.85 Å an. Für mittlere C—H-Abstände (1.25–1.40 Å) gibt es dabei jeweils zwei lokale Energieminima für zwei verschiedene H—H-Abstände (Abb. 4). Bei einem C—H-Abstand von über 1.3 Å liegt das Minimum mit dem kleineren H—H-Abstand tiefer, während bei kürzeren C—H-Abständen (≤ 1.25 Å) das Minimum mit dem längeren H—H-Abstand begünstigt ist.

Sterische Konsequenzen und damit chemische Auswirkungen hat die Zweiphasigkeit der Reaktion nicht in dem hier betrachteten Fall, wohl aber bei den ganz analog ablaufenden Insertionsreaktionen der Carbene^[12, 13]

Eingegangen am 18. Februar, in veränderter Form am 17. März 1972
[Z 650]

- [1] G. Modena u. U. Tonellato, *Advan. Phys. Org. Chem.* **9**, 185 (1971).
- [2] A. E. Lodder, H. M. Buck u. L. J. Oosterhoff, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 1229 (1970); H. Hogeveen u. C. F. Roobeek, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3343.
- [3] H.-U. Wagner u. R. Gompper, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4061, 4065.
- [4] M. Vestal u. J. H. Futrell, *J. Chem. Phys.* **52**, 978 (1970).
- [5] H. Fischer u. H. Kollmar, *Theor. Chim. Acta* **13**, 213 (1969).
- [6] J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, S129 (1965).
- [7] H. Kollmar, *Battelle Inform.* **1971**, Nr. 10, 10.
- [8] H. Kollmar u. H. O. Smith, *Theor. Chim. Acta* **20**, 65 (1971).
- [9] G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen u. Y. K. Mo, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1251 (1971).
- [10] J. L. Franklin et al.: Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions. National Bureau of Standards, Nat. Stand. Ref. Data Svcs., Nr. 26, Washington 1969.
- [11] H. Kollmar u. H. O. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 7 (1970).
- [12] R. C. Dobson, D. M. Hayes u. R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6188 (1971).
- [13] H. Kollmar, *Tetrahedron*, im Druck.
- [14] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 781 (1969); *Die Erhaltung der Orbital-symmetrie*. Verlag Chemie. Weinheim 1970.

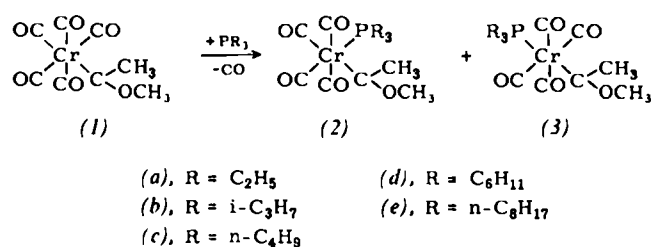
Nachweis von Isomeren und intramolekulare Isomerisierung bei Carben-Komplexen des Chroms^[1]

Von *Ernst Otto Fischer, Helmut Fischer und Helmut Werner*^[*]

Methoxyorganylarben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe $\text{Cr(CO)}_5\text{C(OCH}_3\text{)}\text{R}'$ (1) reagieren mit $\text{P(C}_6\text{H}_5\text{)}_3$ unter Substitution einer CO-Gruppe und Bildung von *cis*- $\text{Cr(CO)}_4\text{P(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{C(OCH}_3\text{)}\text{R}'$ [12].

Wir fanden jetzt^[3], daß man bei der Einwirkung von Trialkylphosphanen auf (I), $R' = CH_3$, in Lösungsmitteln wie

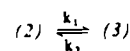
n-Hexan, Benzol oder Tetrahydrofuran bei ca. 60°C Gemische von *cis*- und *trans*-Cr(CO)₄PR₃C(OCH₃)CH₃ [(2) bzw. (3)] erhält.



Die Isomerenpaare (2) und (3) können säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt werden. Sie bilden orangefarbene, diamagnetische Kristalle, die in Wasser nicht, in organischen Solventien dagegen sehr gut löslich und gegen Oxidationsmittel nur wenig empfindlich sind.

Verwendet man an Stelle von Trialkylphosphanen Trialkylarsane oder Trialkylstibane, so lassen sich ebenfalls beide Isomere nachweisen⁽⁴⁾.

Beim Erwärmen von (2) oder (3) in n-Hexan, Benzol, Toluol oder Methylcyclohexan auf ca. 60°C erfolgt Isomerisierung, und zwar bis zu einem Gleichgewichtszustand:



Zur Bestimmung der Isomerisierungsgeschwindigkeit können infrarotspektrometrische [z. B. $\nu(\text{CO})$ von (2a): 2008, 1919, 1911, 1896 cm^{-1} ; (3a): 1900, 1880 cm^{-1} ; in n-Hexan] oder ^1H -NMR-spektrometrische Messungen dienen (z. B. τ -Werte von (2a): CH_3 7.40 (D), OCH_3 6.16 (S); (3a): CH_3 7.12 (S), OCH_3 5.66 (S); in D_8 -Toluol]. In Tabelle 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von (2a) zusammengestellt.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von $\text{cis-Cr(CO)}_4\text{P(C}_2\text{H}_5)_2\text{C(OCH}_3\text{)CH}_3$ (**2a**) in Methylcyclohexan und Toluol.

$[f2a]$ [mmol/Liter]	Temp. [°C]	$k_1 \cdot 10^3$ [s ⁻¹]	$k_2 \cdot 10^3$ [s ⁻¹]
<i>in Methylcyclohexan</i>			
0.0134	46	0.57	0.59
0.0134	52	1.29	1.20
0.0075	62	3.21	3.18
0.0134	62	2.83	3.00
0.0227	62	3.17	3.27
0.0134 [a]	62	3.41	2.84
0.0134 [b]	62	3.08	2.70
0.0134	71	5.84	7.55
<i>in Toluol</i>			
0.041	41	0.42	0.83
0.041	46	0.68	1.33
0.041	52	1.52	2.60
0.041	62	4.41	7.17
0.0227	62	4.29	6.89
0.0114	62	3.76	6.14
0.041 [a]	62	3.75	6.93
0.041 [b]	62	3.80	5.70
0.041	71	10.50	15.85

[a] Lösungsmittel CO-gesättigt.

[b] Fünffacher molarer Überschuß an freiem $P(n-C_4H_9)_3$.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Umwandlung der geometrischen Isomeren nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung erfolgt:

$$d[(3)]:dt = k_1[(2)] - k_2[(3)]$$

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. H. Fischer
Anorganisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Universität
8 München 2, Arcisstr. 21
Prof. Dr. H. Werner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistr. 76 (Schweiz)